Beiträge zur Kenntnis aromatischer Schwefelverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Konrad Ross

aus Cassel.

Marburg 1913.

Hoehlsche Buchdruckerei (W. Bächstädt) in Hersfeld.

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 1. November 1912.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556031_0014

Einleitung.

Vor einiger Zeit hatten Fries und Vogt[1]) die Beobachtung gemacht, dass das Disulfoxyd des Thianthrens in zwei chemisch isomeren Formen auftritt.

Die eine Form vom Schmelzpunkt 248° erhielten sie durch Oxydation von Thianthren mit Salpetersäure 1,4 spez. Gew., die andere (284°) durch Oxydation von Thianthren mit konzentrierter Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung. Leichter noch war diese durch Einwirkung von Chlor auf Thianthren in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Wasser zu erhalten. Durch Schmelzen lässt sich die niedriger schmelzende Form in die höher schmelzende umwandeln.

Die Lösungen beider sind nicht gleich. So lässt sich nicht aus der Lösung der einen durch Animpfen mit der anderen Form diese erhalten. Auch Animpfen des Schmelzflusses der höher schmelzenden Form oder rasches Abkühlen des Schmelzflusses lässt die niedriger schmelzende Form nicht entstehen. Nur bei längerem Stehen ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wandelt sich die höher schmelzende Form in die niedriger schmelzende um, aber auch die umgekehrte Umwandlung findet in der schwefelsauren Lösung statt. Wird eine solche schwefelsaure Lösung sofort mit Wasser gefällt, so erhält man den Ausgangskörper unverändert zurück. Setzt man aber nach einigem Stehen Wasser hinzu, so wird, gleichgültig von welcher Form man ausgegangen ist, etwa $^2/_3$ der

[1]) K. Fries und W. Vogt, Diss. Marburg 1911.

höher schmelzenden und $^1/_3$ der niedriger schmelzenden Form gefunden. Es tritt also in schwefelsaurer Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Isomeren ein.

Wie diese Isomerie zustande kommt, lässt sich mit den zur Zeit bekannten Theorien nicht erklären.

Um nähere Anhaltspunkte über die Art der Isomerie zu erhalten, wurde zunächst nach neuen Beispielen gesucht.

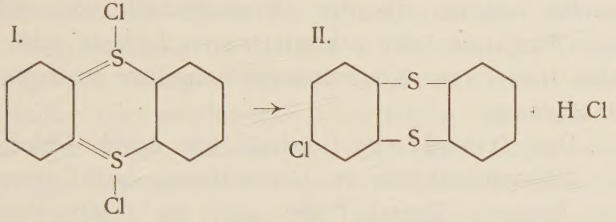
Prof. Dr. Fries beauftragte mich daher mit der Darstellung substituierter Thianthrene und ihrer Oxydationsprodukte, im besonderen der Disulfoxyde.

Zunächst versuchte ich die Gewinnung von Nitrothianthrenen, und zwar durch direkte Nitrierung. Das gelang aber merkwürdiger Weise auf keine Art. Wie man auch die Salpetersäureeinwirkung vornimmt, stets entstehen Oxydationsprodukte, als Endprodukt das Thianthrendisulfon, das auch durch Erhitzen mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nicht nitriert wird.

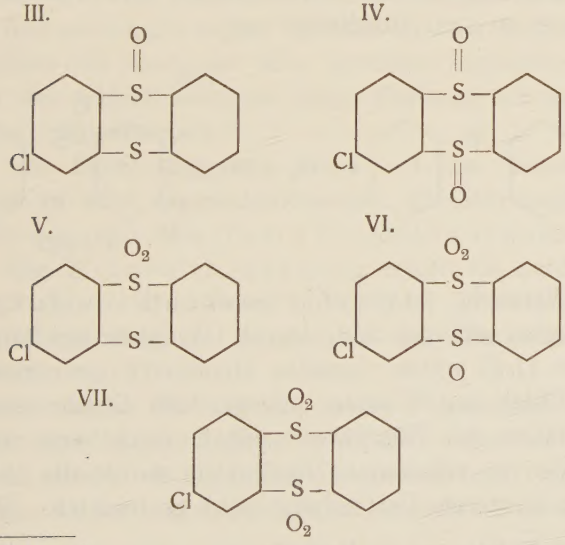
Auch die Einwirkung von freier salpetriger Säure führte nur zu Oxydationsprodukten, zu Sulfoxyden. Mit der berechneten Menge salpetriger Säure lässt sich so leicht auch das Monosulfoxyd des Thianthrens gewinnen.

Ich versuchte nun, in der gleichen Weise wie sich Thianthren aus Benzol und Schwefelchlorür bildet, ausgehend vom Nitrobenzol zu einem Dinitrothianthren zu gelangen, indem ich dasselbe mit Schwefelchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensierte. Reaktion tritt auch ein, manchmal sogar explosionsartig. Aber auch bei Mässigung der Reaktion durch Eiskühlung erhält man als Reaktionsprodukt nur eine kohlige Masse.

Günstigere Resultate lieferten die Versuche zur Darstellung halogensubstituierter Thianthrene. Das Monochlorthianthren bildet sich nach Fries und Vogt[1]) durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Thianthrenmonosulfoxyd in Eisessig, wobei als Zwischenprodukt eine chinoide Verbindung (I) auftritt, die sich mit der Zeit in das Chlorsubstitutionsprodukt (II) umlagert.



Ich stellte das Chlorthianthren auf dieselbe Weise dar und studierte sein Verhalten bei der Oxydation. Von den fünf möglichen Oxyden,

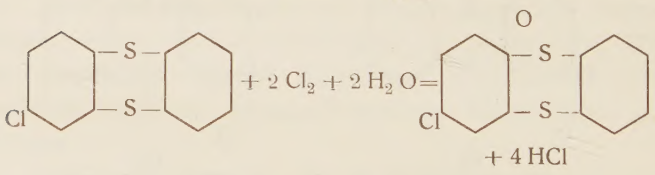


[2]) loc. cit.

die zu dem Chlorthianthren noch in unmittelbarer Beziehung stehen, habe ich aber nur das Monosulfoxyd (III) und das Disulfoxyd (IV) erhalten können. Das Monosulfoxyd stellte ich ebenso wie Fries und Vogt[3]) bei den einfachen Thianthrenen durch Oxydation des Chlorthianthrens in Eisessiglösung mit verdünnter Salpetersäure dar. Das Monosulfoxyd gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine violette Lösung, die der Permanganatlösung gleicht. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung wird dieselbe dunkelblau. Konzentrierte Salzsäure erzeugte eine Blaufärbung.

Das Disulfoxyd erhielt ich durch Chlorieren des Chlorthianthrens in Benzollösung bei Gegenwart von Wasser. Zuerst bildet sich ein Chloradditionsprodukt, was sich an der gelbroten Farbe der Lösung bemerkbar macht. Die Farbe ist zu kräftig, um nur vom gelösten Chlor herzurühren. Isoliert konnte dieses Additionsprodukt nicht werden. Mit Wasser setzt es sich zu dem Disulfoxyd um.

VIII.



Versuche, zu einem isomeren Disulfoxyd zu gelangen, schlugen fehl. Durch Oxydation mit Salpetersäure (1,4) wurde dasselbe Disulfoxyd gewonnen wie mit Chlor und Wasser, entgegen den Ergebnissen der Oxydation des Thianthrens selbst. Auch beim Schmelzen des so erhaltenen Disulfoxyds wurde die Bildung einer isomeren Verbindung nicht beobachtet. Ebenso

[3]) K. Fries und W. Vogt, loc. cit.

führt die Einwirkung von Chlor auf die heisse Eisessiglösung zum Disulfoxyd und nicht zum Monosulfon, wie es beim Thianthren der Fall ist. Die Farbe der schwefelsauren Lösung des Disulfoxyds geht beim Stehen von rotviolett in hellblau über. Beim Erwärmen geht dieser Farbenumschlag rascher vor sich. Dabei tritt Reduktion zum Chlorthianthren ein. Durch Bromwasserstoff in Eisessig wird das Disulfoxyd unter Freiwerden von Brom zum Chlorthianthren reduziert.

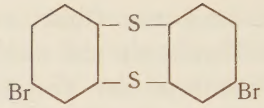
Sehr auffällig ist es, dass die Bildung des Disulfons nach den gewöhnlichen Methoden nicht normal verläuft. Die entstehende Verbindung hat wohl den Charakter eines Sulfons, sie wird durch Bromwasserstoff in Eisessig nicht reduziert; der Chlorgehalt ist aber nur halb so gross, wie ihn Chlorthianthrendisulfon erfordert. Die Analysenresultate deuten darauf hin, dass zwei Moleküle des Chlorthianthrendisulfons unter Austritt von Salzsäure mit einander reagiert haben. Wie der Zusammentritt erfolgt ist, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen. Ebenso wie das Thianthrendisulfon gibt auch das eben erwähnte Oxydationsprodukt des Chlorthianthrens keine Färbung mit konzentrieter Schwefelsäure.

Die Einwirkung von Brom auf das Thianthren führte zu zwei bromsubstituierten Thianthrenen, dem Dibrom- und dem Tetrabromthianthren.

Das Dibromthianthren erhielt ich durch Erhitzen von 2 Mol Brom mit 1 Mol Thianthren in Chloroformlösung im Bombenrohr bei Wasserbadtemperatur.

Jn welche Stellung die beiden Bromatome eingetreten sind habe ich nicht ermittelt. Jedenfalls werden sie ebenso wie die beiden Chloratome im Dichlorthianthren[4]) symmetrisch zu einander stehen.

[4]) K. Fries und W. Vogt loc. cit.

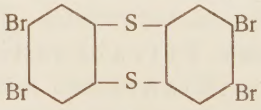


Sowohl die Einwirkung von feuchtem Chlor auf Dibromthianthren in Benzollösung, als auch die Einwirkung von Salpetersäure führten zu ein und demselben Disulfoxyd. Die Bildung eines Isomeren findet nicht statt; sie tritt auch beim Schmelzen nicht ein.

Merkwürdigerweise ist es mir nicht gelungen das Disulfon des Dibromthianthrens zu erhalten. Selbst mit Chromsäure ging die Oxydation nicht über das Disulfoxyd hinaus. Das ist um so merkwürdiger als das nachher beschriebene Tetrabromthianthren unter denselben Bedingungen mit Chromsäure zum Disulfon oxydiert wird.

Zum Tetrabromthianthren kam ich durch Einwirkung von einem Ueberschuss von Brom auf Thianthren bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefäss.

Die 4 Bromatome werden jedenfalls in die Parastellungen zu den Schwefelatomen treten:

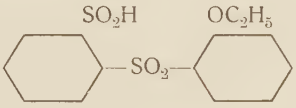


Auch beim Tetrabromthianthren hat sich nur ein Disulfoxyd erhalten lassen. Allerdings gelingt es hier nicht unter den Bedingungen, unter denen beim Thianthren leicht die isomeren Verbindungen entstehen, nämlich mit feuchtem Chlor, die Oxydation zum Disulfoxyd durchzuführen. Offenbar hat die Einführung von Brom in die Benzolkerne die Schwefelatome so beein-

flusst, dass sie kein Chlor mehr addieren. Mit Bromwasserstoff in Eisessig wird das Disulfoxyd zum Tetrabromthianthren reduziert.

Bei der Oxydation mit Chromsäure bekam ich hier das Disulfon. Merkwürdig ist, dass dieses Sulfon sich mit konzentrierter Schwefelsäure blaugrün färbt, während es bei allen bisher bekannten Sulfonen des Thianthrens und seiner Abkömmlinge keine Farbreaktionen mit Schwefelsäure gibt.

Auch sonst weicht das Tetrabromthianthrendisulfon von dem der halogenfreien Verbindung ab. Wie Fries und Vogt[5]) zeigten, wird dieses durch alkoholisches Kali zu 2-Sulfinsäure - 2 - äthoxydiphenylsulfon



gespalten.

Wohl tritt bei dem Tetrabromthianthrendisulfon auch Spaltung mit alkoholischem Kali ein. Das aus der roten alkalischen Lösung mit Säuren ausfallende Reaktionsprodukt ist aber nicht die zu erwartende Sulfinsäure, sondern eine Verbindung, der die Formel $C_{14}H_{18}S_2Br_3O_3$ zukommt. Ihre Konstitution habe ich nicht aufklären können. Sie hat laktonartigen Charakter. In kaltem Alkali, auch alkoholischem ist sie unlöslich, erst beim Kochen geht sie in Lösung, und zwar wieder mit roter Farbe, was sehr merkwürdig ist. Beim Ansäuren fällt die in kaltem Alkali unlösliche Verbindung wieder aus.

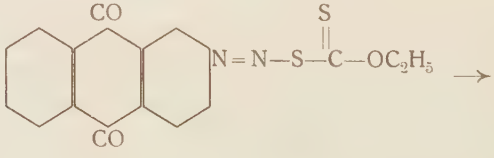
Die weiteren Versuche waren mit dem Thianthren des Anthrachinons geplant.

Im hiesigen Jnstitut haben vor einiger Zeit Zincke[6]) in Gemeinschaft mit Dahm, Krüger und Farr durch Einwirkung von Chlor auf Arylmerkaptane oder deren Disulfide Verbindungen erhalten vom Typus Ar-S-Cl. Ausgehend von dem Gedanken, dass bei der Bildung des Thianthrens aus Benzol und Schwefelchlorür primär C_6H_5SCl entsteht und dass dann zwei Moleküle des Chlorids unter Abspaltung von 2 HCl Thianthren bilden, sollten die Zinckeschen Schwefelhalogenide in der Anthrachinonreihe benutzt werden, um das Thianthren des Anthrachinons darzustellen.

Die Anthrachinonmerkaptane sind bereits kurz in einem D. R. P. der Bayer'schen Farbwerke[7]) beschrieben.

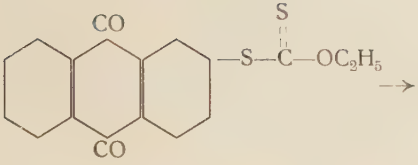
Das β-Anthrachinonmerkaptan ist nach der Patentvorschrift aus dem β-Chloranthrachinon mit Kaliumsulfhydrat gewonnen worden oder auch durch Verseifen des β-Rhodananthrachinons. Jch fand, dass es sich leichter aus dem β-Anthrachinonylxanthogenat (X) darstellen lässt, das sich ausgehend vom 2-Aminoanthrachinon über das Diazoxanthogenat (IX) bildet. Durch Verseifen des Esters und Ausfällen mit Salzsäure erhielt ich das β-Anthrachinonmerkaptan (XI).

IX.

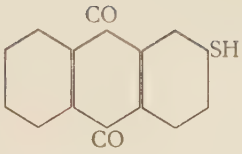


[6]) Ber. 44. 769, Ann. 391, 55.
[7]) Friedländer, Bd. IX. S. 700, 701, 703.

X.

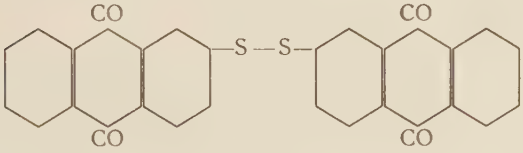


XI.



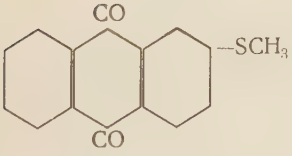
Das Merkaptan kann leicht durch Oxydation mit Eisenchlorid in das Disulfid (XII) übergeführt werden.

XII.

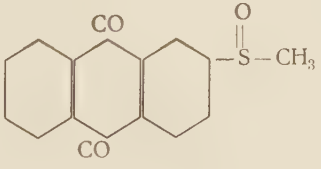


Schüttelt man das Merkaptan mit Methylsulfat, so erhält man den Methylthioaether des Anthrachinons (XIII).

XIII.



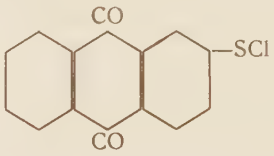
XIV.



Wird dieser Methyläther in Eisessiglösung mit Perhydrol oder Salpetersäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten das Sulfoxyd (XIV) aus.

Durch Chlorieren des Merkaptans oder des Disulfids in Chloroformlösung entsteht das β-Anthrachinonschwefelchlorid (XV).

XV.

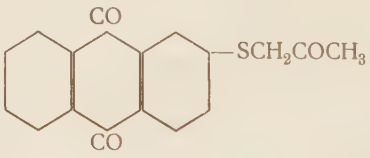


Versuche, es durch Kondensation mit Aluminiumchlorid zum Anthrachinonthianthren zu kuppeln, führten nicht zum Ziel. Die Reaktion verläuft in ganz anderer Weise; es entsteht zur Hauptsache das β-Anthrachinondisulfid.

Jm übrigen gleicht das β-Anthrachinonschwefelchlorid den von Zincke und seinen Schülern beschriebenen Verbindungen dieser Art, wie es die im folgenden beschriebenen Versuche zeigen.

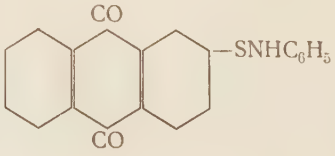
Kocht man das Chlorid in Aceton, so fällt beim Erkalten das Acetonylanthrachinonylsulfid (XVI) aus.

XVI.



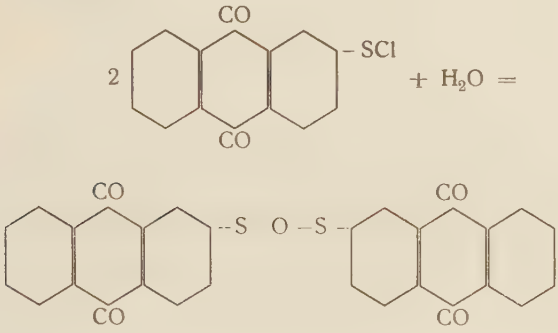
Mit Anilin entsteht das β-Antrachinonschwefelanilid (XVII).

XVII.



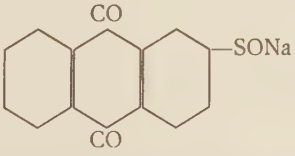
Schüttelt man das Schwefelchlorid in Benzollösung mit Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit ein dicker hellgelber voluminöser Körper aus. Aus 2 Mol Schwefelchlorid und 1 Mol Wasser entsteht eine Schwefeloxydverbindung (XVIII).

XVIII.



Dieselbe Verbindung erhielt ich auch durch Kochen des Chlorids mit viel Alkohol. Wird ihre alkoholische Suspension erwärmt, dann geht sie mit kirschroter Farbe in Lösung. Nach Zincke hat man in dieser Lösung das Alkalisalz einer Schwefelhydroxydverbindung (XIX) anzunehmen.

XIX.



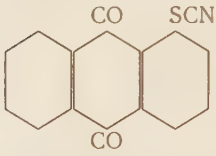
Alle diese Anthrachinonderivate geben mitSchwefelsäure gefärbte Lösungen.

Das α-Anthrachinonmerkaptan wurde nach einem Patent der Bayer'schen Farbwerke[8]) über das

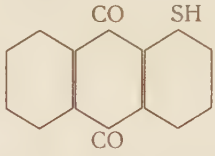
[8]) loc. cit.

α-Anthrachinonrhodanid (XX) dargestellt. Durch Verseifen erhielt ich das α-Anthrachinonmerkaptan. (XXI).

XX.

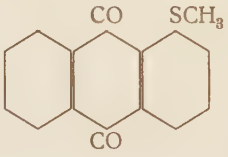


XXI.



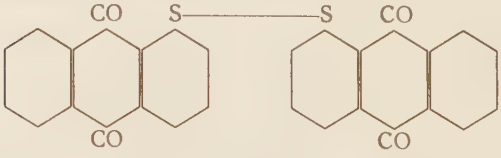
Schüttelt man die alkalische Lösung des Merkaptans mit Dimethylsulfat, so fällt der Methylthioaether (XXII) des α-Anthrachinonmerkaptans aus.

XXII.



Schon durch den Luftsauerstoff wird das α-Merkaptan zum Disulfid (XXIII) oxydiert.

XXXIII.



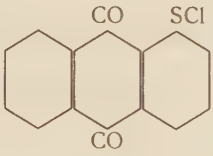
Besser geht die Oxydation mit Eisenchlorid. Auch erhält man das Disulfid in einfacher Weise unmittelbar aus dem α-Chloranthrachinon mit Natriumdisulfid in alkoholisch-wässriger Lösung.

Ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des β-Anthrachinons, zeigen auch die der α-Reihe Halochro-

mie; auch die Lösungen in alkoholischem Kali sind stark gefärbt.

Das durch Chlorieren des α-Merkaptans oder des Disulfids erhaltene α-Anthrachinonschwefelchlorid (XXIV)

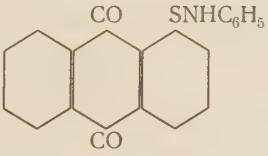
XXIV.



ist nicht so reaktionsfähig, wie die entsprechende β-Verbindung. Es lässt sich zum Beispiel aus Aceton unverändert umkristallisieren und auch gegen Wasser ist es beständig.

Mit Anilin hingegen tritt es wieder in Reaktion. Es bildet sich α-Anthrachinonschwefelanilid (XXV).

XXV.



In heissem alkoholischem Kali löst sich das gelborange Schwefelchlorid zum Teil mit blaugrüner Farbe auf, die auf Zusatz von Wasser in Blau übergeht. Diese blaue Lösung hält sich bei Luftabschluss längere Zeit unverändert. Nach Zincke hat man in ihr das Alkalisalz des α-Anthrachinonschwefelhydroxyds anzunehmen.

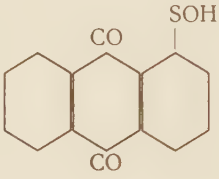
Säuert man die blaugrüne alkoholisch-alkalische Lösung mit Essigsäure vorsichtig an, dann fällt ein

roter voluminöser Körper aus, der alle Eigenschaften einer Säure zeigt. Er löst sich in Alkalien, auch in Soda und Ammoniak, mit tiefblauer Farbe. Barium und Bleisalze sind schwer löslich.

Mit Chlorwasserstoff wird das α-Anthrachinonschwefelchlorid glatt zurückgebildet, mit Bromwasserstoff entsteht das α-Anthrachinonschwefelbromid, das auch aus dem Disulfid mit Brom leicht erhältlich ist.

Nach allem ist kaum ein Zweifel, dass in der roten Säure das freie α-Anthrachinonschwefelhydroxyd (XXVI) vorliegt.

XXVI.



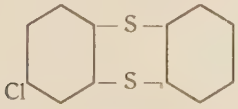
Ganz rein habe ich die Verbindung aber noch nicht erhalten; die Analysenresultate lassen noch zu wünschen übrig.

Experimenteller Teil.

I. Untersuchungen in der Reihe des Thianthrens.

1. Monochlorthianthren und Derivate.

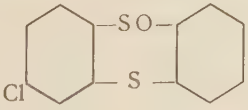
Monochlorthianthren.



Das Monochlorthianthren habe ich nach einer Angabe von Fries und Vogt[1]) dargestellt. Es bildet sich, wenn man in eine Lösung von Thianthrenmonosulfoxyd in Eisessig Chlorwasserstoffgas einleitet.

2 g Monosulfoxyd werden in 12 ccm wasserfreiem Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser gekühlt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung färbt sich zuerst rot (etwa nach 10 Minuten) wird dann dunkler und schliesslich schwarz. Das Einleiten von Salzsäure wird ungefähr 6 Stunden lang fortgesetzt. Lässt man jetzt stehen, so entfärbt sich die Lösung, und es fallen schöne, derbe Kristalle aus, die abgesaugt und aus Methyalkohol umkristallisiert werden. Sie zeigen den Schmelzpunkt 84° C.

Monochlorthianthrenmonosulfoxyd.



[1]) K. Fries und W. Vogt Diss. Marburg 1911.

Das Monochlorthianthrenmonsulfoxyd wird ebenso wie das Thianthrenmonosulfoxyd durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure dargestellt.

2 g Monochlorthianthren werden in einigen ccm Eisessig gelöst und noch warm mit $^2/_1$ n. Salpetersäure versetzt, bis die anfangs bei jedem einfallenden Tropfen auftretende rote Farbe nicht mehr erscheint. Dann giesst man noch warm unter Umrühren in viel Wasser, das Sulfoxyd scheidet sich in Form weisser Flocken ab. Nach einiger Zeit saugt man ab und kristallisiert aus Methylalkohol um. Das Monosulfoxyd kristallisiert in kleinen, undeutlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 146° C.

Das Sulfoxyd ist löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton; sehr leicht löslich in Benzol, Benzin und Chloroform; etwas schwerer löslich in Aether.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es, wie das einfache Thianthren, eine violette Lösung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung, die der Permanganatlösung gleicht, geht die Farbe in tiefes Dunkelblau über. Mit konzentrierter Salzsäure gibt das Monosulfoxyd eine schwachblaue Lösung.

I. 0.1305 g Substanz gaben 0.254 g CO_2 und 0.035 g H_2O

II 0.1220 g „ „ 0.2213 g $BaSO_4$

III. 0.1255 g „ „ 0.0700 g Ag Cl

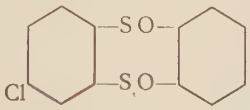
IV. 0.1385 g „ „ 0.0841 g Ag Cl.

Mgw für $C_{12} H_7 S_2 O Cl$ = 266.62

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 54.01	53.83	—	—	—
H = 2.64	2.79	—	—	—
S = 24.05	—	24.18	—	—
Cl = 13.29	—	—	13.50	13.31

Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff wird das Sulfoxyd wieder zum Thianthren reduziert.

Monochlorthianthrendisulfoxyd.



Das Disulfoxyd wird dargestellt durch Chlorieren von Thianthren in Benzollösung bei Anwesenheit von Wasser. Es bildet sich zuerst ein Chloradditionsprodukt, das sich mit Wasser in das Disulfoxyd umlagert.

1 g Monochlorthianthren wird in 15 ccm Benzol gelöst und in diese Lösung Chlor bis zur Sättigung eingeleitet (etwa 5 Minuten). Dann werden nacheinander 9 ccm Wasser hinzugesetzt und kräftig umgeschüttelt. Chlor und Salzsäuregas entweicht, und es fällt ein weisser kristalliner Körper aus. Nachdem man das überschüssige Benzol abgedunstet und die Substanz getrocknet hat, kristallisiert man aus Eisessig um. Es sind kleine, derbe Kriställchen vom F. P. 222° C.

Das Disulfoxyd ist löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Benzin und Chloroform. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Disulfoxyd eine rotviolette, allmählich hellblau werdende Lösung, die auch beim Erwärmen hellblau bleibt.

I. 0.1140 g Substanz gaben 0.1900 g $BaSO_4$
II. 0.1290 g „ „ 0.0665 g AgCl

Mgw für $C_{12}H_7O_2S_2Cl$ = 282.62

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 22.69	22.88	—
Cl = 12.54	—	12.74

Wird das Disulfoxyd mit Bromwasserstoff in Eisessig erwärmt, dann entweicht Brom. Der Rückstand hat den Schmelzpunkt 84° C, ist also Chlorthianthren. Wie in der Einleitung auseinander gesetzt wurde, ergibt sich hieraus die Konstitution der Verbindung C_{12} H_7 Cl O_2 S_2 als Disulfoxyd.

Ich habe auch versucht, das dem Disulfoxyd isomere Monosulfon des Chlorthianthrens zu gewinnen, indem ich, ähnlich der Darstellung der halogenfreien Verbindung, auf eine heisse Eisessiglösung des Chlorthianthrens Chlor einwirken liess. Genau wie bei den einfachen Thianthrenen erzeugten die Chlorblasen eine Rotfärbung, die aber bald wieder verschwindet. Man erhitzt dann wieder zum Sieden und leitet weiter Chlor ein, bis eine Probe beim Abkühlen weisse Kristalle ausscheidet. Die Chlorzufuhr wird dann unterbrochen, und beim Erkalten fällt ein dicker weisser Kristallbrei aus, der am anderen Morgen abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wird. Es ist ein kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 222° C und ist identisch mit dem obigen Disulfoxyd.

K. Fries und W. Vogt[2]) erhielten bei der Oxydation des Thianthrens mit Salpetersäure ein Thianthrendisulfoxyd, das isomer ist mit dem aus Thianthren und feuchtem Chlor dargestellten. Auch ich versuchte, mit Hilfe von Salpetersäure zu einem isomeren Monochlordisulfoxyd zu kommen. Das ist aber nicht gelungen. Das Oxydationsprodukt schmilzt bei 222° C und stimmt völlig mit dem vorher beschriebenen Disulfoxyd überein.

---

[2]) K. Fries und W. Vogt loc. cit.

Oxydation des Chlorthianthrens mit Chromsäure.

Die Oxydation des Chlorthianthrens mit Chromsäure, nach den von Graebe[3]) für die Gewinnung des Thianthrendisulfons gemachten Angaben, verläuft nicht normal. Es entsteht eine gut charakterisierte Verbindung, die auf Grund ihres Verhaltens gegen Bromwasserstoff als Sulfon angesehen werden muss. Aus den Analysenresultaten berechnet sich die empirische Formel $C_{24}H_{13}S_4O_8Cl$. Hiernach hat es den Anschein, als ob zwei Moleküle des zu erwartenden Chlorthianthrendisulfons unter Salzsäureabspaltung zusammen getreten sind.

Das Monochlorthianthren wird in Eisessig gelöst und siedend mit einem Ueberschuss von Chromsäure versetzt. Dann erhitzt man zwei Stunden unter Rückfluss. Das beim Erkalten ausfallende Disulfon wird abgesaugt und nochmals in Eisessiglösung mit 2 Mol. Chromsäure unter Rückfluss zwei Stunden gekocht. Nun fällt man das Disulfon mit Wasser aus. Schon während des Kochens scheiden sich glänzende Blättchen aus.

Das erhaltene Disulfon ist schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; leichter in Eisessig: sehr leicht in Aceton. Es wurde aus Eissessig umkristallisiert und kristallisiert in schönen glänzenden Blättchen vom F. P. 267° C.

I. 0.1299 g Substanz gaben 0.2031 g $BaSO_4$
II. 0.1402 g „ „ 0.2476 g CO_2 und 0.0329 g H_2O
III. 0.1227 g „ „ 0 0324 g AgCl
IV. 0.1496 g „ „ 0.2344 g $BaSO_4$
V. 0.1102 g „ „ 0.0285 g AgCl

Mgw für $C_{24}H_{13}S_4O_8Cl$ = 592.80.

[3]) G. Graebe, Ann. 179,178 (1875).

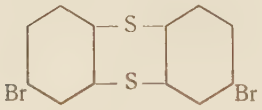
Berechnet:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 48.58	—	48.16	—	—	—
H = 2.49	—	2.62	—	—	—
S = 21.63	21.47	—	—	21.51	—
Cl = 5.98	—	—	6.52	—	6.39

Das Disulfon gibt mit konzentrierter Schwefelsäure auch beim Erwärmen nur eine schwach rosa Lösung. Mit Bromwasserstoff in Eisessig behandelt, erleidet es keine Umwandlung.

---

2. Dibromthianthren und Derivate.

Dibromthianthren.



Die Bromierung des Thianthrens zum Dibromthianthren verläuft nicht glatt. Man muss mit berechneten Mengen arbeiten, am besten in Chloroformlösung.

1 g Thianthren wird mit 4—5 ccm Chloroform und $^1/_2$ ccm gleich 1,5 g Brom im Bombenrohr eingeschlossen und 6—7 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Es haben sich zwei Schichten gebildet, eine dicke ölige und eine leichtflüssige. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Bromwasserstoff. Nun lässt man im Rohre das Chloroform verdunsten und nimmt den fest gewordenen Rückstand mit Alkohol auf. Er wird aus Eisessig und dann noch einige Male aus Alkohol umkristallisiert, bis der kristalline weisse Körper den Schmelzpunkt 140° C zeigt.

In Benzol löst sich das Dibromthianthren schon kalt, ebenso in Chloroform; in Benzin ist es erst beim Erwärmen löslich.

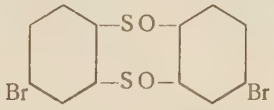
I. 0.1156 g Substanz gaben 0.1436 g $BaSO_4$
II. 0.1286 g „ „ 0.1299 g AgBr
Mgw für $C_{12}H_6S_2Br_2$ = 374.08

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 17.14	17.06	—
Br = 42.74	—	42.98

In konzentrierter Schwefelsäure ist das Dibromthianthren mit hellgrüner Farbe löslich, die beim Erwärmen in hellblau übergeht.

Die Färbung tritt viel langsamer ein, wie beim halogenfreien Thianthren.

Dibromthianthrendisulfoxyd.



Das Dibromthianthrendisulfoxyd erhielt ich sowohl durch Oxydation des Dibromthianthrens mit Salpetersäure, als auch mit Chlor in Benzollösung und Eisessig. Auch die Oxydation mit Chromsäure ergab nur das Disulfoxyd.

1g Dibromthianthren wird mit Salpetersäure 1,4 spez. Gew. erwärmt, bis sich alles gelöst hat. Man kühlt dann etwas ab und giesst unter Umrühren in viel Wasser. Nach einiger Zeit wird abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so das Dibromdisulfoxyd in Form weisser, zu Büscheln vereinigter, derber Nädelchen vom Schmelzpunkt 245° C.

Das Disulfoxyd ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich; in Benzin ebenfalls. In Benzol löst es sich leicht beim Erwärmen, in Chloroform schon kalt.

I. 0.1068 g Substanz gaben 0.1159 g $BaSO_4$
II. 0.1332 g „ „ 0.1286 g AgBr und
0.1480 g $BaSO_4$
III. 0.1024 g „ „ 0.0995 g AgBr

Mgw für $C_{12}H_6Br_2S_2O_2$ = 406.08

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
S = 15.79	14.90	15.26	—
Br = 39.38	—	41.08	41.35

Das Dibromthianthrendisulfoxyd gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine grünlich-blaue Lösung, die beim Erwärmen dunkelblau wird. Mit Bromwasserstoff wird es zum Dibromthianthren reduziert.

Auch die Einwirkung von feuchtem Chlor auf das Dibromthianthren führt zu einem Disulfoxyd. Dasselbe ist aber nicht, wie beim Thianthren selbst, isomer, sondern identisch mit dem durch Salpetersäure dargestellten.

$^1/_2$ g Dibromthianthren wird in 5 ccm Benzol gelöst. In kräftigem Strome leitet man dann Chlor ein. Die Lösung färbt sich gelb und löst Chlor auf. Als keine merkliche Absorption mehr stattfand, wurde unterbrochen und mit ungefähr 10 ccm H_2O kräftig geschüttelt. Dann wird das Benzol abgedunstet und der abgesaugte Kristallbrei aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 245° C.

Die Einwirkung von Chlor auf die heisse Eisessiglösung des Dibromthianthrens lässt ebenfalls das oben beschriebene Disulfoxyd entstehen, während beim Thianthren selbst unter diesen Bedingungen sich ein Monosulfon bildet.

1 g Dibromthianthren wird in Eisessig gelöst. Dann lässt man durch die siedende Lösung einen starken Chlorstrom gehen. Die Lösung färbt sich gelblich. Nach ungefähr 10 Minuten unterbricht man, versetzt mit einigen ccm Wasser und schüttelt kräftig um. Nach und nach setzt man 10 ccm Wasser zu. Der ausgefallene kristalline Körper wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Er kristallisiert in kleinen, zu Büscheln vereinigten, Nadeln vom Schmelzpunkt 245° C.

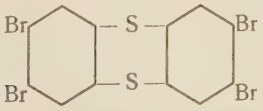
Der Mischschmelzpunkt mit dem Disulfoxyd zeigt keine Depression.

Merkwürdig ist es, dass die Oxydation mit Chromsäure unter Bedingungen, die beim einfachen Thianthren zum Disulfon führen, beim Dibromthianthren nur Disulfoxyd ergibt.

1 g Dibromthianthren wird in Eisessig gelöst und 2Mol Chromsäure der siedenden Lösung zugesetzt. Dann kocht man 5 Stunden unter Rückfluss. Mit Wasser fällt ein weisser kristalliner Körper aus, der aus Eisessig umkristallisiert wird. Er erweist sich als Disulfoxyd vom Schmelzpunkt 245° C.

3. Tetrabromthianthren und Derivate.

Tetrabromthianthren.



Bromiert man das Thianthren mit einem Ueberschuss von Brom, so treten 4 Bromatome in die beiden Benzolkerne des Thianthrens ein. Auch hier bildet

sich primär ein Bromadditionsprodukt, das erst bei längerem Stehen in das Substitutionsprodukt übergeht.

2 g Thianthren wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit 7 ccm Brom versetzt. Unter Erwärmen und Freiwerden von Bromwasserstoff tritt Reaktion ein. Man lässt das braungefärbte Reaktionsprodukt am besten einige Tage stehen, dunstet dann in einer Porzellanschale das überschüssige Brom und den Bromwasserstoff ab und kristallisiert zur Reinigung mehrere Male aus Xylol um. Das Tetrabromthianthren kristallisiert in schönen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 285° C.

Es ist schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Benzin, Aceton, Chloroform, mässig löslich in Benzol. Etwas leichter löst es sich in Xylol und Tetrachlorkohlenstoff.

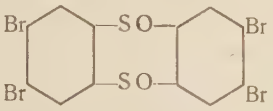
I. 0.1356 g Substanz gaben 0.1365 g CO_2 und 0.0142 g H_2O
II. 0.1020 g „ „ 0.0995 g CO_2 und 0.0102 g H_2O
III. 0.1315 g „ „ 0.1138 g $BaSO_4$
IV. 0.1403 g „ „ 0.1992 g AgBr und 0.1221 g $BaSO_4$

Mgw für $C_{12}H_4S_2Br_4$ = 531.99.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 27.07	27.45	26.85	—	—
H = 0.76	1.15	1.11	—	—
S = 12.05	—	—	11.85	11.95
Br = 60.12	—	—	—	60.42

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Tetrabromthianthren beim Erwärmen eine malachitgrüne Färbung.

Tetrabromthianthrendisulfoxyd.



Tetrabromthianthren wird mit Salpetersäure 1,52 spez. Gew. versetzt und bei Wasserbadtemperatur in Lösung gebracht. Dann lässt man etwas abkühlen und fällt mit Wasser das Disulfoxyd als weissen kristallinen Körper aus. In den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Zur Reinigung wird es in kalter Salpetersäure 1,52 spez. Gew. gelöst und nach dem Filtrieren durch Glaswolle mit Eisessig ausgefällt. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt über 400° C.

0.1285 g Substanz gaben 0.1702 g Ag Br

Mgw. für $C_{12} H_4 S_2 Br_4 O_2$ = 563.99

Berechnet:	Gefunden:
Br = 56.71	56.37

Mit Bromwasserstoff in Eisessig wird das Disulfoxyd zum Tetrabromthianthren reduziert. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine schwach grüne Färbung.

Versuche, Tetrabromthianthren mit feuchtem Chlor zu einem isomeren Disulfoxyd zu oxydieren, wie das beim bromfreien Thianthren der Fall ist, gelangen hier nicht. Ich erhielt immer wieder unverändertes Tetrabromthianthren zurück.

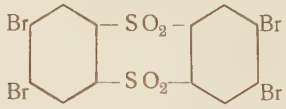
$^1/_2$ g Tetrabromthianthren wird in 10 ccm Benzol suspendiert und in diese Suspension 10 Minuten lang ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Das Bromthianthren löst sich nicht, nimmt auch keine Färbung an, die Lösung färbt sich schwach gelb. Dann wird mit

ungefähr 10 ccm Wasser versetzt und kräftig geschüttelt. Dunstet man dann das Benzol ab und trocknet auf Ton, so ist der Schmelzpunkt des Reaktionsprodukts gleich dem des unveränderten Bromthianthrens.

$^1/_2$ g Tetrabromthianthren wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in die siedende Lösung ein Chlorstrom längere Zeit eingeleitet. Die Lösung färbt sich grünlich-gelb. Beim Abkühlen fällt ein weisser kristalliner Körper aus, der durch den Schmelzpunkt auch als unverändertes Tetrabromthianthren bestimmt wurde.

Es scheint hiernach, dass durch den Eintritt der 4 Bromatome in die beiden Benzolkerne des Thianthrens die Additionsfähigkeit für Chlor nicht mehr vorhanden ist, oder, dass sie doch nur sehr gering ist.

Tetrabromthianthrendisulfon.



Dieses Sulfon wurde analog der Graebe'schen Angabe für die Gewinnung des Thianthrendisulfons dargestellt.

1 g Tetrabromthianthren wird in 30 ccm Eisessig suspendiert und siedend, portionsweise, mit 2 g Chromsäure versetzt. Während des Zugebens bleibt die ganze Masse im Sieden. Nach weiterem 6stündigen Erhitzen am Rückflusskühler wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Das Tetrabromdisulfon fällt in weissen, glänzenden Blättchen aus. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls über 400° C.

Das Tetrabromdisulfon ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Zur Reinigung wird es in heisser Salpetersäure 1,52 spez. Gew. gelöst. Man lässt dann auskristallisieren, giesst die überstehende Säure ab und wäscht mehrere Male mit Salpetersäure 1,52 spez. Gew. nach; schliesslich versetzt man mit Eisessig. Zur weiteren Reinigung wird das Disulfon mit Eisessig aufgekocht und mit Bromwasserstoff in Eisessig versetzt, um gebildetes Sulfoxyd zu reduzieren. Man kocht einige Zeit und filtriert dann heiss. Der Rückstand wird dann nochmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Schöne, glänzende Blättchen.

I. 0.1287 g Substanz gaben 0.1621 g Ag Br
II. 0.1390 g „ „ 0.1750 g Ag Br und
0.1078 g Ba SO_4

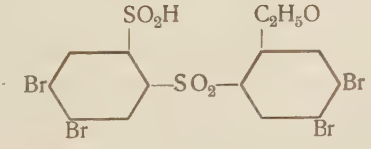
Mgw. für $C_{12} H_4 Br_4 S_2 O_4$ = 595.99.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 53.66	53.60	53.57
S = 10,75	—	10.65

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Tetrabromdisulfon eine blaugrüne Färbung, es löst sich aber nicht auf.

Spaltung des Tetrabromdisulfons.

Die Spaltung des Tetrabromthianthrendisulfons verläuft nicht so, wie man es nach den Versuchen von Fries und Vogt[1]) bei einfachen Thianthrendisulfonen erwarten sollte. Es müsste mit alkoholischem Kali in



[1]) K. Fries und W. Vogt loc. cit.

gespalten werden. Den Analysen nach entsteht aber ein Produkt, dem vielleicht die Formel $C_{14} H_{13} S_2 Br_3 O_3$ zukommt.

2 g des gereinigten Tetrabromthianthrendisulfons werden mit 50 g absoluten Alkohol und 10 g 50%iger Kalilauge unter Rückfluss gekocht. Nachdem sich alles mit roter Farbe gelöst hat (ungefähr $1^1/_4$ Stunde), wurde unterbrochen und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fällt zuerst ein öliges Produkt aus, das aber nach längererem Stehen fest wird. Es wird abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Aus 96%igen Alkohol fällt es als amorpher grauweisser Körper aus. Es ist in Eisessig schwer, in Methylalkohol dagegen sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Der Körper sintert bei 142° und schmilzt bei 144° C. Die Ausbeuten waren sehr schlecht.

I. 0.0719 g Substanz gaben 0.0741 g Ag Br
II. 0.1148 g „ „ 0.0930 g $Ba SO_4$
III. 0.1173 g „ „ 0.1211 g Ag Br
IV. 0.1445 g „ „ 0.1736 g CO_2 und 0.0307 g H_2O

Mgw. für $C_{14} H_{13} S_2 Br_3 O_3$ = 533.09.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 31.52	—	—	—	32.76
H = 2.07	—	—	—	2.37
S = 12.02	—	11.10	—	—
Br = 44.99	43.86	—	43.93	—

In wässrigem Kali löst sich die Verbindung nicht auf. In alkoholischem Kali ist sie dagegen mit roter Farbe löslich. Auf Salzsäurezusatz, nicht auf Wasserzusatz, fällt die ursprüngliche, in wässrigem Alkali unlösliche Verbindung wieder aus. Sie zeigt also laktonartigen Charakter.

Sehr auffällig ist die rote Farbe der alkalischen Lösung. Bei der Schwerzugänglichkeit der Verbindung war es mir bisher nicht möglich, ihre Umwandlungen eingehender zu studieren und ihre Konstitution zu ermitteln.

Einwirkung von Salpetersäure und von Stickoxyden auf Thianthren.

Wie aus der Einleitung hervorgeht, galten diese Versuche der Darstellung von Nitrothianthrenen. Sie haben, wie dort ausgeführt ist, nicht zum Ziel geführt.

1. Einwirkung von Salpetersäure.

2 g rohes Thianthren werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure überdeckt. Dann lässt man ein Gemisch von 8 ccm Salpetersäure, 1,52 und 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzutropfen. Zuerst erwärmt sich die Flüssigkeit etwas. Bei weiterem Zutropfen erhöht sich die Temperatur nicht wesentlich. Die Farbe ändert sich und geht von einem undurchsichtigen Violett in ein durchsichtiges Gelb über. Nach $2^1/_2$stündigem Erwärmen am Steigrohr auf dem Wasserbad wurde die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen. Es schieden sich gelbliche Kristalle aus. Aus Eisessig umkristallisiert schmolz der Körper bei 305—307° C. Es ist Disulfon. Auch bei Verwendung von rauchender Schwefelsäure geht die Reaktion nicht über die Bildung des Disulfons hinaus, es entsteht kein Nitrierungsprodukt.

2. Einwirkung von Stickoxyden.

Leitet man salpetrige Säure im Ueberschuss in eine Lösung von Thianthren in Chloroform, dann erhält man ein Disulfoxyd des Thianthrens und zwar die niedriger schmelzende Form (248°).

Lässt man dagegen nur soviel salpetrige Säure einwirken, als einem Sauerstoff entspricht, dann entsteht das Monosulfoxyd des Thianthrens.

5 g Thianthren werden in 50 ccm Chloroform gelöst. Dann leitet man die aus 6,6 g Arsentrioxyd und Salpetersäure 1,4 entwickelten Stickoxyde ein. Die Lösung färbt sich gelb, schliesslich dunkelgrün. Man lässt über Nacht stehen, dunstet das Chloroform ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. F. P. 142° C, der Mischschmelzpunkt mit dem Thianthrenmonosulfoxyd zeigte keine Depression.

Versuch zur Darstellung von Nitrothianthren aus Nitrobenzol, Schwefelchlorür und Aluminiumchlorid.

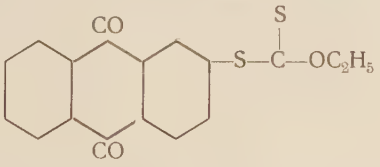
Zu 150 g Nitrobenzol und 20 g Aluminiumchlorid lässt man unter Umrühren und Eiskühlung 50 g Schwefelchlorür hinzutropfen. Es tritt keine Salzsäureentwicklung ein. Nachdem alles Schwefelchlorür zugetropft ist, entfernt man die Eiskühlung und erwärmt nach einiger Zeit sehr vorsichtig. Langsam bemerkt man jetzt Salzsäurebläschen aufsteigen. Wird zu energisch erwärmt, so tritt die Salzsäureentwicklung explosionsartig auf. Ist die Salzsäureentwicklung zu Ende, so rührt man noch einige Zeit ohne weiteres Erwärmen. Ich liess dann über Nacht stehen. Es hat sich ein fester, schwarzer, kohliger Körper ausgeschieden, der durch Destillation mit Wasserdampf vom unveränderten Nitrobenzol befreit wird. Alle Versuche, aus der

kohligen Masse einen charakteristischen Körper zu isolieren, waren ohne Erfolg. Auch Versuche zur Reduktion führten zu keinem Ergebnis.

II. Untersuchungen in der Reihe des Anthrachinons.

1. Abkömmlinge des β-Anthrachinons.

Xanthogenester des β-Anthrachinon-merkaptans.



25 g β-Aminoanthrachinon[1]) werden in 250 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, durch allmählichen Zusatz von 9 g staubfein gepulvertem Natriumnitrit innerhalb einer halben Stunde bei 3—10° und weiterem $2^1/_2$stündigem Turbinieren bei Zimmertemperatur diazotiert. Die Lösung wird tropfenweis in 1 l Eis und Wasser eingerührt und vom ausgeschiedenen, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslichem, kristallinischen Anthrachinon -2-diazoniumsulfat abgesaugt. Es wird in viel Wasser gelöst und mit etwa 70—100 ccm Natriumacetat versetzt. Wird diese Lö-

[1]) Ber. 44, 1088.

sung in eine Lösung der berechneten Menge (20 g) Aethylxanthogensaures Kali filtriert, so fällt der Xanthogenester in Form hellgelber Flocken aus. Man saugt ab und kocht einige Zeit mit Wasser. Der Xanthogenester wird aus Eisessig umkristallisiert. Gelbbrauner kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 151° C.

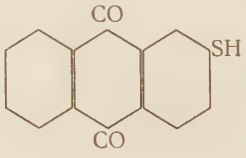
0.1110 g Substanz gaben 0,2511 g CO_2 und 0.0329 g H_2O

Mgw. für $C_{17} H_{12} S_2 O_3$ = 328.21

Berechnet:	Gefunden:
C = 62 16	61.98
H = 2.96	3.33

Mit Schwefelsäure dunkelrote Lösung gebend, ist der Xanthogenester in alkoholischem Kali mit violettroter Farbe löslich. Dabei wird er unter Bildung des im folgenden beschriebenen Merkaptans gespalten.

β-Anthrachinonmerkaptan.



Durch Verseifen des Xanthogenesters mit alkoholischem Kali gelangte ich zum 2-Anthrachinonmerkaptan, das bereits nach einer Patentvorschrift[1]) der Bayerischen Farbwerke über das β-Chloranthrachinon mit Kaliumsulfhydrat und durch Verseifung des β-Rhodananthrachinons dargestellt wurde.

10 g des trocknen Xanthogenesters werden durch Kochen mit alkoholischem Kali in Lösung gebracht,

[1]) Friedlander B. IX. S. 703.

wobei Spaltung zum Merkaptan erfolgt. Um einer Oxydation vorzubeugen, setzt man etwas Natriumsulfid zu. In Salzsäure filtriert, scheidet sich das Merkaptan in hellgelben Flocken aus. Aus Eisessig kristallisiert es als braunroter kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 189° C.

Das Merkaptan ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Chloroform, Benzin und Alkohol.

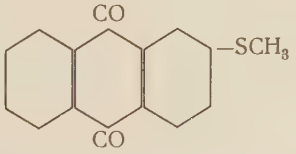
0.1186 g Substanz gaben 0.3057 g CO_2 und 0.0381 g H_2O

Mgw. für $C_{14}H_8SO_2$ = 240.12

Berechnet:	Gefunden:
C = 69.97	70.29
H = 3.35	3.58

In konzentrierter Schwefelsäure ist das Merkaptan mit violettroter Farbe löslich. In alkoholischem Kali löst es sich leicht mit violetter Farbe. Mit Kaliumferricyanid und Eisenchlorid wird es leicht zum Disulfid oxydiert.

Methylthioaether des 2-Anthrachinonmerkaptans.



2 g des Merkaptans werden in alkoholischem Kali gelöst und mit der berechneten Menge Methylsulfat versetzt. Man schüttelt kräftig um. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Methylverbindung als rotbrauner Niederschlag ab, der schliesslich hellgelb wird. Aus Eisessig kristallisiert die Methylverbindung als rotbrauner kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 156° C.

Sie ist leicht löslich in warmem, etwas schwerer in kaltem Eisessig. Ebenfalls leicht löslich in Benzol, dagegen schwer in Alkohol und Methylalkohol.

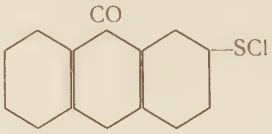
0.1172 g Substanz gaben 0.3038 g CO_2 und 0.0434 g H_2O

Mgw. für $C_{15}H_{10}O_2S$ = 254.13.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70.83	70.70
H = 3.96	4.14

Die Methylverbindung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine tiefdunkelblaue Lösung. Die Farbe der ausgefällten Methylverbindung ist hellgelb, der umkristallisierten dagegen rotbraun.

Anthrachinonschwefelchlorid.



Es wird erhalten durch Chlorieren des Merkaptans. 1 Teil Merkaptan wird in 20 Teilen Chloroform suspendiert, und Chlor in die Suspension eingeleitet. Das Merkaptan löst sich zum Teil, dann fällt ein dicker, voluminöser Niederschlag aus, der beim weiteren Einleiten von Chlor wieder in Lösung geht. Sobald alles gelöst ist, unterbricht man sofort die Chlorzufuhr. Wird das Chloroform jetzt im Vakuumexsiccator zum grössten Teil abgedunstet, dann hinterbleibt das Chlorid als ein hellgelber Körper in schönen, prismatischen Kristallen.

Das Chlorid ist leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Chloroform; schwer löslich in Benzin. Aus der Benzollösung kristallisiert das Chlorid auf Zusatz von Benzin in gelben, glänzenden Blättchen aus.

Auch aus Chloroform lässt es sich umkristallisieren, dabei erleidet es aber stets zum Teil Umsetzung zum Disulfid. Zur Analyse wurde das unmittelbar erhaltene Chlorid mit Benzin angerieben, dann scharf abgesaugt und nochmals mit Benzin ausgewaschen. Es schmilzt dann bei 136° C.

I. 0.1026 g Substanz gaben 0.0553 g Ag Cl
II. 0.1425 g „ „ 0.1098 g $BaSO_4$
III. 0.1130 g „ „ 0.0929 g $BaSO_4$

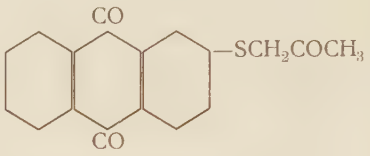
Mgw. für $C_{14}H_7O_2SCl$ = 274.56

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
S = 11.68	—	11.34	11.29
Cl = 12.91	13.33	—	—

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Chlorid eine dunkelrote Lösung. Mit alkoholischem Kali gekocht, geht es mit kirschroter Farbe in Lösung. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt eine gelbliche, flockige Verbindung aus, die mit Alkali wieder eine rote Lösung gibt. In Alkohol löst sich diese Verbindung zuerst leicht, nach kurzem Stehen rascher. Beim Erwärmen scheidet sich dann aber ein schwer löslicher kristalliner, fast weisser, Körper aus, der bei etwa 260° C schmilzt und nach seinem ganzen Verhalten mit dem Oxyd identisch zu sein scheint.

Das Chlorid ist sehr reaktionsfähig. So tritt es mit Aceton, mit Wasser, mit Ammoniak, Anilin, Dimethylanilin und dergl. leicht in Umsetzung. Einige dieser Umwandlungsprodukte sind im folgenden beschrieben.

Acetonylanthrachinonylsulfid.



Wird das Schwefelchlorid mit Aceton gekocht, so löst sich alles auf und beim Erkalten fallen schöne, glänzende, gelbe Blättchen aus vom Schmelzpunkt 165° Celsius.

Das Acetonylanthrachinonylsulfid ist leicht löslich in kaltem Chloroform, warmem Eisessig und Benzol, schwer löslich dagegen in Alkohol und Methylalkohol. Aus Alkohol und Methylalkohol kristallisiert es in goldgelben Nadeln.

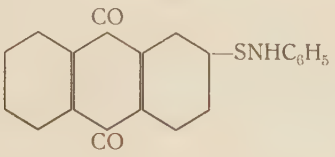
I. 0.1536 g Substanz gaben 0.3875 g CO_2 und 0.0544 g H_2O
II. 0.0714 g „ „ 0.0572 g $BaSO_4$

Mgw. für $C_{17}H_{12}SO_3$ = 296.15.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 68.88	68.80	—
H = 4.08	4.14	—
S = 10.83	—	11.00

In konzentrierter Schwefelsäure ist das Acetonylsulfid mit dunkelroter Farbe löslich. In wässrigem Alkali ist es kaum löslich, von warmem alkoholischem Kali dagegen wird es mit braunroter Farbe gelöst, auf Säurezusatz fällt es unverändert wieder aus.

β-Anthrachinonschwefelanilid.



Versetzt man eine Lösung des Merkaptans in Chloroform oder Benzol mit Anilin, so färbt sich die Lösung dunkelbraun. Dunstet man dann das Chloroform ab, so bleibt ein rotbrauner kristalliner Rückstand von Schwefelanilid, der mit Eisessig angerieben und aus Methylalkohol umkristallisiert wird. Er hat den Schmelzpunkt 171° C.

Löst man in wenig Benzol und versetzt mit Benzin, so scheiden sich nach einiger Zeit schöne, orangefarbene Kristalle aus, die auch den F. P. 171° C haben.

Das Anilid ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Methylalkohol, sehr schwer in Benzin.

I. 0.0758 g Substanz gaben 3 ccm N bei 15° C und 743 mm,

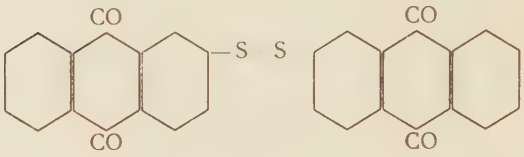
II. 0.0827 g Substanz gaben 0.058 g $BaSO_4$

Mgw. für $C_{20}H_{13}O_2SN$ = 331.16.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 4.23	4.58	—
S = 9.68	—	9.63

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Anilid eine blauviolette Lösung.

β-Dianthrachinonyldisulfid.



2 g des β-Anthrachinonmerkaptans werden in Alkalilösung tropfenweis mit der berechneten Menge Kaliumferricyanid (3 g) versetzt. Man lässt einige Zeit stehen, filtriert das gebildete Disulfid ab und wäscht gut mit Wasser aus. Zur Reinigung wurde mit Eisessig ausgekocht und aus Xylol umkristallisiert. Gelbe kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 260° C, bei 250° tritt bereits schwaches Sintern ein.

Besser geht die Oxydation mit Eisenchlorid. Das Merkaptan wird in Eisessig gelöst und mit einigen ccm $^2/_1$ n Eisenchloridlösung versetzt. Ein gelber, voluminöser Niederschlag fällt aus, der aus Xylol umkristallisiert den Schmelzpunkt 260° C zeigte.

Das Disulfid ist in Eisessig, Alkohol und Benzol schwer löslich, leichter in Xylol

0.1149 g Substanz gaben 0.1110 g $BaSO_4$

Mgw. für $C_{28}H_{14}O_4S_2$ = 478.22.

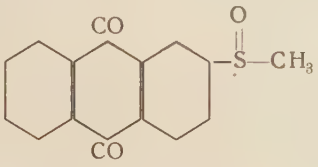
Berechnet:	Gefunden:
S = 13.42	13.27

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Disulfid eine prachtvolle, dunkelrote Lösung. In wässriger Natronlauge ist es kaum löslich. Von Natriumsulfid wird es bei Gegenwart von Alkohol wieder zum Merkaptan reduziert. Gegen Chlor verhält es sich wie das Merkaptan. Es gibt damit Schwefelchlorid.

Merkwürdig ist es, dass das Disulfid beim Kochen mit alkoholischem Kali Spaltung erleidet, wenn

auch nur langsam. An der violettroten Lösung erkennt man, dass dabei Merkaptan gebildet wird.

Sulfoxyd der Methylverbindung des Anthrachinonmerkaptans.



Kocht man den Methylaether des Anthrachinonmerkaptans in Eisessiglösung mit einigen Tropfen Perhydrol oder Salpetersäure 1,4 spez. Gew., so fallen nach einiger Zeit weiss-gelbe Flocken aus. Sie werden aus Methylalkohol umkristallisiert und haben den F. P. 195° C.

In warmem Eisessig ist das Sulfoxyd leicht löslich, schwerer in Aethyl- und Methylalkohol.

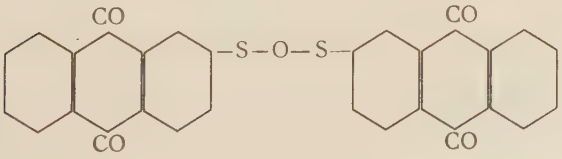
0.0764 g Substanz gaben 0.0666 g $BaSO_4$

Mgw. für $C_{15}H_{10}O_3S$ = 270.13.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11.88	11.97

Mit konzentrierter Schwefelsäure schwach orangegelb gefärbte Lösung. Mit Bromwasserstoff in Eisessig wird das Sulfoxyd zur Methylverbindung reduziert.

Verbindung $C_{28}H_{14}S_2O_5$.



Das Schwefelchlorid wird in einigen ccm Chloroform gelöst und längere Zeit kräftig mit viel Wasser geschüttelt. Dann dunstet man das Chloroform ab, kocht den Rückstand mit etwas Eisessig aus und kristallisiert ihn dann aus Xylol zweimal um. Es scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in Form kleiner weisser Kristallwarzen aus. F. P. 260° C unter Zersetzung.

Man erhält diese Verbindung auch durch Kochen des Chlorids mit viel Alkohol.

In Alkohol und Benzol sehr schwer, in Benzol, Chloroform und Eisessig etwas leichter löslich, noch leichter in Xylol.

I. 0.1128 g Substanz gaben 0.1055 g $BaSO_4$
II. 0.1118 g „ „ 0.2771 g CO_2 und
0.0295 g H_2O

Mgw. für $C_{28}H_{14}S_2O_5$ = 494.22.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 67.69	—	67.60
H = 2.85	—	2.95
S = 12.97	12.84	—

Mit heissem alkoholischem Kali gibt diese Verbindung eine kirschrote Lösung, offenbar identisch mit der, die man aus dem Schwefelchlorid mit alkoholischem Kali erhält. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit violettbrauner Farbe löslich.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf β-Anthrachinon-Schwefelchlorid.

Dieser Versuch bezweckte die Darstellung des Anthrachinonthianthrens aus dem Chlorid.

Das Thianthren entsteht aber nicht hierbei, vielmehr erhalte ich hier das Disulfid.

Zu einer frisch chlorierten Lösung von β-Anthrachinonmerkaptan in Chloroform werden 3 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Die vorher gelbrote Lösung wird dunkelrot. Nun wird einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das Ganze gut verrieben. Dies setzt man eine Zeitlang fort. Setzt man dann Wasser zu, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Aus Benzol, dann aus Xylol umkristallisiert, ergibt die kristalline Substanz den Schmelzpunkt 246° C.

I. 0.1362 g Substanz gaben 0.1289 g $BaSO_4$
II. 0.1266 g „ „ 0.3213 g CO_2 und
0.0348 g H_2O
III. 0.1214 g „ „ 0.1170 g $BaSO_4$

Mgw. für $C_{28}H_{14}O_4S_2$ = 478.22.

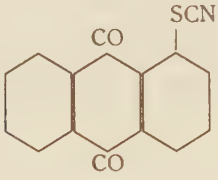
Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 70.26	—	69.22	—
H = 2.94	—	3.07	—
S = 13.42	13.27	—	13.23

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht ebenfalls eine schön dunkelrote Lösung.

2. Abkömmlinge des α-Antrachinons.

Das α-Anthrachinonmerkaptan stellte ich nicht, wie das β-Anthrachinonmerkaptan, über den Xanthogenester dar, da die Ausbeuten nicht gut waren, sondern nach einem Patent[1]) der Bayer'schen Farbwerke über das Rhodanid.

α-Antrachinonrhodanid.



Man geht aus von dem aus 25 g 1-Amino-anthrachinon erhaltenen Anthrachinon -1-diazoniumsulfat, das genau so hergestellt wird, wie das in 2-Stellung. Man löst es in viel Wasser und setzt etwa 50 ccm Natriumacetat hinzu, um die noch vorhandene Schwefelsäure zu neutralisieren. Wird dieser filtrierten Lösung eine Lösung von 12 g Rhodankalium in Wasser zugesetzt, so scheidet sich das Diazorhodanid in Form schöner, glänzender Blättchen von dunkelroter Farbe aus. Das Diazorhodanid ist nicht haltbar, es setzt sich an der Luft langsam, schneller beim Erwärmen in das Rhodanid um. Man erwärmt also auf dem Wasserbade, der Stickstoff entweicht und das Anthrachinonrhodanid fällt in Form hellgelber Flocken aus. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Stickstoff mehr entweicht.

Das Rhodanid ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Nitro-

[1]) Friedländer, Bd. IX S. 701.

benzol kristallisiert es in gelben, aber wenig aus gebildeten, Kristallen.

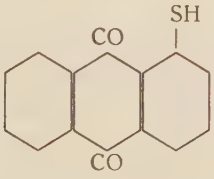
In alkoholischem Kali löst es sich mit violettroter Farbe und gibt mit Schwefelsäure eine braunrote Lösung.

0.1468 g Substanz gaben 0.1286 g $BaSO_4$

Mgw. für $C_{15}H_7NSO_2$ = 265.12.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12.09	11.94

α-Anthrachinonmerkaptan.



10 g Rhodanid werden mit alkoholischem Kali so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe in viel Wasser klar löslich ist. Man verdünnt dann mit ungefähr demselben Volumen Wasser und filtriert in verdünnte Salzsäure. Das Merkaptan fällt in Form orangefarbener Flocken aus. Es ist in kaltem Eisessig mit gelber Farbe löslich. In viel kaltem Aceton ist es mit roter Farbe löslich. Ebenso löst es sich in warmem Alkohol. In Methylalkohol ist es etwas schwerer löslich und kristallisiert in kleinen Kriställchen. Auch in kaltem Xylol ist es löslich. Das Merkaptan wird aus Methylalkohol umkristallisiert. F. P. 187° C.

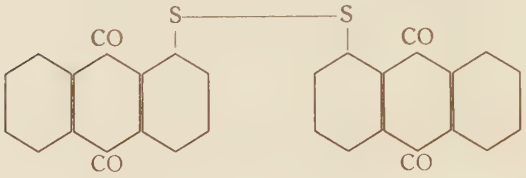
0.1273 g Substanz gaben 0.3273 g CO_2 und
0.0377 g H_2O

Mgw. für $C_{14}H_8SO_2$ = 270.12.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69.97	70.12
H = 3 35	3.31

Mit Schwefelsäure gibt das Merkaptan eine braungelbe Lösung.

1,1'Anthrachinonyldisulfid.



Kocht man das Merkaptan in Eisessiglösung und setzt Eisenchloridlösung hinzu, so fällt das Disulfid als dicker, gelber kristalliner Brei aus. Auch durch den Luftsauerstoff erfolgt die Reaktion sehr rasch.

Sehr bequem lässt sich das Disulfid aus dem α-Chloranthrachinon mit Natriumdisulfid in alkoholischer Lösung gewinnen. Man verfährt wie folgt:

48 g α-Chloranthrachinon werden in 750 g Alkohol verteilt und zum Sieden erhitzt. Hierzu gibt man 48 g Natriumdisulfid, das man durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Natriumsulfid erhalten hat, und lässt eine halbe Stunde kochen. Dann giesst man in Wasser. Bei dieser Reaktion entsteht einmal das wasserlösliche Merkaptan, und dann das Disulfid. Man saugt ab und kann im Filtrat das Merkaptan mit Salzsäure fällen. Der Rückstand, das Disulfid, wird mit Eisessig gekocht, in dem sich unverändertes Chloranthrachinon löst, heiss abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

In den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. Leichter löslich ist es in Nitro-

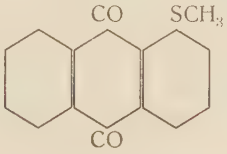
benzol und kristallisiert daraus in derben Prismen von gelber Farbe. In alkoholischem Kali suspendiert, wird es durch Zusatz von Natriumsulfid zum Merkaptan reduziert. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine bräunlichrote Lösung. Der Schmelzpunkt liegt über 340° C.

0.1508 g Substanz gaben 0.3880 g CO_2 und 0.0430 g H_2O

Mgw. für $C_{28}H_{14}S_2O_4$ = 478.22.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70.26	70.17
H = 3.19	2.95

Methylthioaether des α-Anthrachinonmerkaptans.



2 g des Merkaptans werden in alkoholischem Kali gelöst und mit der berechneten Menge Methylsulfat versetzt. Man schüttelt kräftig um. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Methylverbindung als rotbrauner Niederschlag ab. Aus Eisessig kristallisiert die Methylverbindung als rotbrauner Körper in langen Prismen. F. P. 213° C.

Sie ist leicht löslich in Benzol und Nitrobenzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

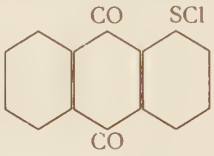
0.1315 g Substanz gaben 0.3410 g CO_2 und 0.0473 g H_2O

Mgw. für $C_{15}H_{10}O_2S$ = 254.13.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80.83	70.72
H = 3.96	4.02

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Methylverbindung eine dunkelgrüne Lösung.

α-Anthrachinonschwefelchlorid.



Das 1-Schwefelchlorid wird ebenso wie das 2-Schwefelchlorid durch Chlorieren des Merkaptans in Chloroformsuspension dargestellt.

2 g 1-Merkaptan werden in Chloroform suspendiert und Chlor in diese Suspension eingeleitet. Auch hier konnte man beobachten, dass ein hellgelb gefärbter Körper als Zwischenprodukt ausgefällt wird, der sich dann zum Teil wieder löst, dann aber fällt das Chlorid in orangefarbenen Kristallen aus. Vom überschüssigem Chloroform filtriert man ab.

Bequemer erhält man das Chlorid aus dem Disulfid. Dieses wird in 10 Teilen Chloroform möglichst fein verteilt und dann die zur Bildung des Chlorids nötige Menge Chlor eingeleitet, das man sich aus der berechneten Permanganat mit Salzsäure entwickelt.

Das Schwefelchlorid ist in Aceton und Chloroform leicht löslich. Im Gegensatze zu der isomeren β-Verbindung tritt es mit siedendem Aceton nicht in Reaktion, wenigstens nicht leicht. Aus beiden Lösungsmitteln kristallisiert es in schönen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln vom F. P. 225° C.

Beim Erhitzen im Röhrchen wird Salzsäure frei.

I. 0,1168 g Substanz gaben 0.0988 g $BaSO_4$
II. 0.1388 g „ „ 0.1089 g $BaSO_4$ und 0.0626 g AgCl

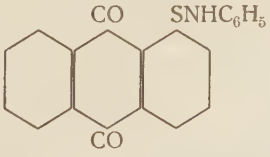
Mgw. für $C_{14}H_7SO_2Cl$ = 274.56.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
S = 11.68	11.62	10.77
Cl = 12.91	—	11.15

I war das aus Chloroform, II das aus Aceton erhaltene Produkt. Ein Teil des Chlorids scheint mit Aceton reagiert zu haben.

In alkoholischem Kali löst es sich mit blaugrüner Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Chlorid eine bräunlichrote Lösung.

α-Anthrachinonschwefelanilid.



Eine Lösung des oben beschriebenen Chlorids wird noch warm mit einem Ueberschuss von Anilin versetzt. Man kocht die rot gewordene Lösung einen Augenblick auf und dunstet dann das Chloroform ab. Der Rückstand wird mit viel Eisessig angerieben. Nach einiger Zeit scheidet sich ein dicker, roter Niederschlag von Anilid ab.

In Eisessig, Aethylalkohol, Methylalkohol leicht löslich, etwas schwerer in Benzol; schwer löslich in Benzin. Aus wenig Benzol umkristallisiert, kristalli-

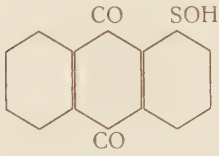
siert es in schönen, seiden glänzenden, roten Nädelchen vom F. P. 212° C.

0.2653 g Substanz gaben bei 17° C und 743 mm 10.2 ccm N.

Mgw. für $C_{20}H_{13}SNO_2$ = 331.16.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4.23	4.42

Verbindung $C_{14}H_8SO_3$.



Reibt man das gelborange gefärbte Schwefelchlorid mit heissem, alkoholischem Kali an, so geht es zum Teil mit dunkelgrüner Farbe in Lösung. Dann setzt man ungefähr das gleiche Volum Wasser hinzu, die Farbe geht von dunkelgrün in dunkelblau über, und filtriert in Essigsäure. Es fällt ein schöner, dunkelrot gefärbter, voluminöser Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde er mehrere Male in Methylalkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt.

Mit Natriumcarbonat geht dieselbe Reaktion, nur etwas langsamer, vor sich.

Mit Bariumchlorid fällt ein blaues Bariumsalz aus der blauen Lösung aus. Die Verbindung hat also anscheinend basische Eigenschaften. Mit NaOH geht der rote Körper wieder mit grüner Farbe in Lösung. Auch mit Ammoniak tritt diese Lösung ein; aber sofort fällt wieder der rote Körper aus, wenn man mit Essigsäure ansäuert. Mit Pyridin gibt der rote Körper eine rote Lösung, nicht blau oder grün, wie man hätte

vermuten können. Versetzt man den roten Körper mit konzentrierter Salzsäure, so wird wieder das gelbe Schwefelchlorid zurückgebildet.

Wird der rote Körper längere Zeit auf 100° C erwärmt, so geht er in gelb über. Dieser gelbe Körper ist leicht löslich in Xylol, schwerer in Benzol und Eisessig.

Beim Erhitzen geht die rote Verbindung unter Wasserabspaltung bei etwa 130° C in eine gelbe über, die auch bei 300° C noch nicht geschmolzen ist.

Zur Analyse wurde die rote Verbindung in kaltem Methylalkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Die Substanz wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorcalciumexsiccator bis zur Konstanz getrocknet.

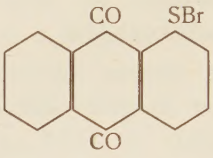
I. 0.1028 g Substanz gaben 0.0881 g $BaSO_4$
II. 0.1342 g „ „ 0.1169 g $BaSO_4$
III. 0.1149 g „ „ 0.2729 g CO_2
IV. 0.1532 g „ „ 0.0462 g H_2O

Mgw. für $C_{14}H_8SO_3$ = 256.12.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 65.59	—	—	64.78	—
H = 3.14	—	—	—	3.37
S = 12.50	11.77	11.96	—	—

Wie die Analysen zeigen, ist die Substanz so noch nicht rein. Möglicherweise enthält sie 1 Mol Wasser fest gebunden. An ihrer Konstitution ist auf Grund ihres Verhaltens aber kaum zu zweifeln.

α-Anthrachinonschwefelbromid.



Verreibt man den roten Körper mit Bromwasserstoff in Eisessig längere Zeit, so setzt sich alles in einen gelben Körper um. Setzt man dann Eisessig hinzu und kocht, so löst sich alles auf, und aus dem Filtrat kristallisiert das Bromid in schönen, langen, orangegelben Nadeln aus. F. P. 215° C.

Dieselbe Verbindung erhält man auch aus dem α-Anthrachinondisulfid, wenn man dieses mit der berechneten Menge Brom in Chloroformlösung behandelt.

In Chloroform und Aceton leicht, in Eisessig und Benzol mässig leicht löslich, schwer in Benzin. Kochen mit Alkohol führt zu Umwandlungsprodukten.

I. 0.1490 g Substanz gaben 0.1126 g $BaSO_4$ und 0.0865 g AgBr

II. 0.1450 g „ „ 0.2813 g CO_2 und 0.0290 g H_2O

Mgw. für $C_{14}H_7O_2SBr$ = 319.07.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 52.65	—	52.90
H = 2.21	—	2.23
S = 10.05	10.37	—
Cl = 25.06	24.71	—

Im Verhalten gleicht die Bromverbindung ganz dem entsprechenden Chlorderivat.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Kgl. Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. K. Fries

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine jederzeit bereite Unterstützung, sowie

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Konrad Ross, evangelischen Bekenntnisses, Preusse, wurde am 24. Dezember 1888 zu Cassel als Sohn des Metzgermeisters Justus Ross geboren. Nach dreijährigem Besuch der Bürgerschule trat ich Ostern 1898 in die Oberrealschule zu Cassel ein, die ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich bezog nun die Universität Marburg, um Chemie zu studieren, und bestand am 1. März 1909 das Verbandsexamen. Von Ostern 1909 bis Ostern 1910 unterbrach ich mein Studium, um im Jnfanterie-Regiment von Wittich (3. kurh.) Nr. 83 in Cassel meiner Militärpflicht zu genügen. Seit dem 1. November bin ich in der Dessauer Zuckerraffinerie als Chemiker angestellt. Das Examen rigorosum bestand ich am 6. November 1912.